

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-216761

(43)Date of publication of application : 29.08.1990

(51)Int.Cl.

H01M 4/06  
H01M 6/08

(21)Application number : 01-038557 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1989 (72)Inventor : MIURA AKIRA  
OTA AKIRA  
TOGE SEIJI  
NITTA YOSHIKI  
SUETSUGU SACHIKO  
YOSHIZAWA KOJI

## (54) ZINC ALKALINE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance drop-shock resistance by using a mixture of an alkali metal salt of specific highly polymerized, crosslinked polyacrylic acid and an alkali metal salt of low molecule, crosslinked polyacrylic acid as the gelling agent.

**CONSTITUTION:** Zinc whose mercury content is 0.2wt.% or less is used in a gelled negative electrode 4. A mixture of 2.5-4.0wt.% alkali metal salt of highly polymerized, crosslinked polyacrylic acid by crosslinking a straight chain molecule, having a polymerization degree of 3000 or more, based on the weight of an electrolyte and 1.5-3.0wt.% alkali metal salt of low molecule, crosslinked polyacrylic acid obtained by crosslinking a straight chain molecule, having a polymerization degree of 2000 or less is used as the gelling agent. In the gelled negative electrode, the ratio of zinc powder to a gelled electrolyte is 1.9-2.2 by weight. A zinc alkaline battery having excellent drop-shock resistance and no pollution is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-216761

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/06  
6/08

識別記号

U 8222-5H  
A 8222-5H

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)8月29日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 亜鉛アルカリ電池

⑮ 特 願 平1-38557

⑯ 出 願 平1(1989)2月17日

⑰ 発 明 者	三 浦 晃	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	太 田 璋	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	峠 成 二	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	新 田 芳 明	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	末 次 佐 知 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	芳 澤 浩 司	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 栗 野 重 孝	外 1 名	

## 明 細 書

## 1、発明の名称

亜鉛アルカリ電池

## 2、特許請求の範囲

- (1) 水銀含有量が0.2%重量以下の亜鉛を用い、ゲル化剤として、重合度3000以上の直鎖分子を架橋してなる高重合度架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩を電解液に対し2.5~4.0wt%,重合度2000以下の直鎖分子を架橋してなる低分子架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩を1.5~3.0wt%混合して使用することを特徴とする亜鉛アルカリ電池。
- (2) ゲル負極において、ゲル電解液に対する亜鉛粉の配合比を重量比で1.9~2.2としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の亜鉛アルカリ電池。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は環境問題に対応し、無水銀化、あるいは極低水銀化された亜鉛アルカリ電池の負極部の

構成に関する。

従来の技術

環境問題において、亜鉛アルカリ電池が含む水銀量の低減が望まれ、究極として無水銀化が求められている。本銀は亜鉛アルカリ電池の負極部の亜鉛粉末に合金として添加されて用いられて、色色な作用を行なっている。まず第一に亜鉛粉末表面での水の分解作用による水素ガス発生を抑制することで電池の耐漏液性を高める。また、亜鉛アルカリ電池の負極は電解質高分子(いわゆるゲル化剤)によってゲル化された電解液中に亜鉛粉末が分散された構造(いわゆるゲル負極)となっているが、水銀は亜鉛粉末同士の接触性をよくすることで、負極の放電特性を改善する働きなどを行なっている。

無水銀化は、上記のような水銀の役割を他の材料で補うアプローチでなされるわけである。まず水素ガス発生抑制は、耐食性亜鉛合金の開発、および防食剤の開発で行なわれ、亜鉛粉末同士の接触性は電子伝導材の添加およびゲル化剤の改良

が行なわなければならない。

ここでゲル化剤の改良に着目する。ゲル化剤を使用したゲル負極は電池の性能において、反応表面積を多く取れるため都合がよく、また、電池の製造においても負極が液状で取扱うことができ都合がよい。

発明が解決しようとする課題

従来、ゲル化剤としてカボキシメチルセルロースのNa塩（化下、CMCと記す）や線状のポリアクリル酸のNa塩、グアムなどが用いられている。これらを単独で用いて無水銀の亜鉛アルカリ電池を構成すると放電特性が非常に悪くなる。たとえば1Ω連続放電における放電電圧のふらつき現象が起ったり、電池を床に落した後短絡電流を測定するいわゆる落下試験において短絡電流がとれなくなる。

本発明は、亜鉛アルカリ電池の負極での水銀の低減に伴ない、落下試験において短絡電流が低下する現象を解消しようとするものである。

課題を解決するための手段

す効果を有すると思われる。しかし、単独の使用では実際、耐落下衝撃性は向上しない。そこへ重合度の低い低分子架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩を同時に使用すると、特性が改善することを見出した。これは高重合度架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩の膨潤した粒子の間に、造粘効果を受けない電解液が存在し、亜鉛粒子がその間をすべるように移動が可能であるのに対し、低分子架橋型のゲル化剤がその間にある電解液をゲル化し、高重合度架橋型のゲル化剤の特徴を活かす効果を出すためと考えられる。

さらに、ゲル電解液に対する亜鉛粉の配合比を従来の水銀を多めに使用していた1.80程度よりも多くすることにより亜鉛粒子同士および亜鉛粉と集電子との間の接触確率を高くすることにより、ゲル化剤の効果と相乗的に耐落下衝撃性を改善でき、従来水銀量の電池と遜色のないものになると思われる。

実施例

次に本発明の実施例を図面とともに説明をする。

本発明はゲル化剤として、主に重合度3000以上の直鎖分子を架橋してなる高重合度架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩と、主に重合度2000以下の直鎖分子を架橋してなる低分子架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩とを適正量混合してゲル電解液を調整し、このゲル電解液に対し重量比で1.9～2.2の亜鉛粉を混合してできたゲル負極を用いて亜鉛アルカリ電池を構成することを特徴としている。

作用

低水銀に伴ない、落下試験における不良の発生は落下衝撃時に、水銀がないか又は少ないため、ゲル負極中の亜鉛粉の個々の粒子がランダムに移動し、電子伝導のネットワークが破壊されたまま回復しないために起こると考えられる。高重合度架橋型ポリアクリル酸のNa塩は直鎖状のそれと異なり、乾燥時の粉末の形状を保ちつつ電解液を取込んで造粘作用を起こすため、架橋型の高分子の特徴であるゴム弾性をゲル負極の状態でも保持し、衝撃により移動した亜鉛粉を元の位置へもど

第1図に示すように正極ケース1内に二酸化マンガンを黒鉛からなる正極合剤2を予め円筒状に成型して設置し、その中央にカップ状セパレータ3を挿入したのち、ゲル負極4をセパレータカップ内に注入する。その後ガasket5を伴った負極集電子6をゲル負極4の中央部に差し込み素電池を形成する。7は正極端子、8は負極端子、9は絶縁チューブ、10は外装缶である。

上記ゲル負極の電解液に対する高重合度架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度、および低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度とともに亜鉛粉（ここで用いた亜鉛はPbとInをそれぞれ500ppm含有し、無汞化のものである）のゲル電解液に対する比率を変化させたゲル負極を用いた単三型アルカリマンガン電池で落下衝撃試験を行なった。表1は1mの高さから落下後、短絡電流を測定することを5回繰り返したときの電流不良の有無を示している。表中○は5回落下しても短絡電流が初度の75%以上を保つことを、×は落下5回以内にそれ以下になったことを示し、

◇はゲル負極の粘度が高く、負極の注入ができず、電池を構成できなかったことを示している。表2は沢化率0.2%の亜鉛粉を用いた単三型アルカリマンガン電池について落下衝撃試験を行なった結果を示している。

(以下余白)

表 1

亜鉛/ゲル電解液 比			高重合度架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)				
			2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1.9	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	×
		1.5	×	×	○	○	◇
		3.0	×	×	○	○	◇
		4.5	×	◇	◇	◇	◇
2.0	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	×
		1.5	×	○	○	○	◇
		3.0	○	○	○	◇	◇
		4.5	◇	◇	◇	◇	◇
2.1	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	×
		1.5	○	○	○	○	◇
		3.0	○	○	○	◇	◇
		4.5	◇	◇	◇	◇	◇
2.2	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	×
		1.5	○	○	○	◇	◇
		3.0	○	○	◇	◇	◇
		4.5	◇	◇	◇	◇	◇

表 2

亜鉛/ゲル電解液 比			高重合度架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)				
			2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1.9	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	×
		1.5	×	×	○	○	◇
		3.0	×	○	○	○	◇
		4.5	×	◇	◇	◇	◇
2.0	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	×
		1.5	×	○	○	○	◇
		3.0	○	○	○	◇	◇
		4.5	◇	◇	◇	◇	◇
2.1	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	◇
		1.5	○	○	○	○	◇
		3.0	○	○	○	◇	◇
		4.5	◇	◇	◇	◇	◇
2.2	低分子架橋型ポリアクリル酸のNa塩の濃度 (wt%)	0	×	×	×	×	◇
		1.5	○	○	○	○	◇
		3.0	○	○	○	◇	◇
		4.5	◇	◇	◇	◇	◇

表1, 表2より無水銀および極低水銀でも、ゲル化剤に高重合度架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩を電解液に対し2.5~4.0wt%, 低分子架橋型ポリアクリル酸のアルカリ金属塩を1.5~3.0wt% 混合し、亜鉛のゲル電解液に対する混合比率を重量比で1.9~2.2にすることにより、耐落下衝撃性が改善された電池の構成が可能であることがわかる。

発明の効果

本発明により、耐落下衝撃性の優れた、無公害の亜鉛アルカリ電池を供給することができる。

#### 4、図面の簡単な説明

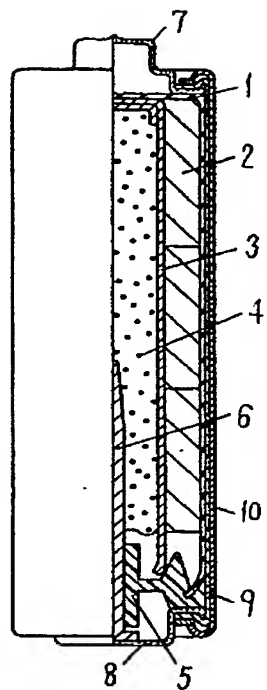
第1図は本発明の実施例における電池の半断面図である。

1……正極ケース、2……正極合剤、3……セパレーター、4……ゲル負極、5……ガスケット、6……集電子、7……正極端子板、8……負極端子板、9……ハロンチューブ、10……外装缶。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

第1図

2--正極合剤  
3--セパレータ  
4--ゲル電極



BEST AVAILABLE COPY